

개질 폴리프로필렌/나노필러 복합체의 유변학적 특성 및 발포거동

윤경화 · 이종원 · 김연철[†]

공주대학교 고분자공학전공

(2013년 2월 15일 접수, 2013년 3월 7일 수정, 2013년 3월 11일 채택)

Rheological Properties and Foaming Behaviors of Modified PP/Nano-filler Composites

Kyung Hwa Yoon, Jong Won Lee, and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

(Received February 15, 2013; Revised March 7, 2013; Accepted March 11, 2013)

초록: 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 용융상태에서 furfuryl sulphide를 분지제로 개질 폴리프로필렌(modified polypropylene, m-PP)을 제조하고, 층상 실리케이트와 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nano tube, MWCNT)와의 m-PP/나노필러 복합체를 제조하였다. m-PP의 화학구조와 열적 특성은 적외선분광기(FTIR), 시차주사열용량분석기(DSC)를 이용하여 관찰하였다. m-PP의 화학구조는 3100 cm^{-1} 에서 나타나는 분지제의 =C-H 신축진동피크를 이용하여 확인하였고, 용융온도는 큰 변화를 보이지 않았지만 결정화온도는 $10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가량 증가하였다. m-PP/나노필러 복합체의 유변학적 특성과 분산성 및 발포거동은 동적유변측정기, X-선 회절분석기(XRD), 주사/투과전자현미경(SEM/TEM)을 이용하여 관찰하였다. m-PP/나노필러 복합체의 낮은 주파수 영역에서의 복합점도와 용융탄성이 증가하였으며, 전단담화(shear thinning) 효과 또한 증가하였다. 순수 PP와 비교할 때 m-PP와 m-PP/나노필러 복합체의 발포 거동 개선효과가 우수한 것을 확인하였다.

Abstract: Modified polypropylene (m-PP) was fabricated by furfuryl sulphide (FS) as branching agent and m-PP/nano-filler composites were prepared with silicate and multi-walled carbon nanotube (MWCNT), using a twin screw extruder. The chemical structures and thermal properties of the m-PP were investigated by FTIR and DSC. The chemical structure of the m-PP was confirmed by the existence of =C-H stretching peak of the branching agent at 3100 cm^{-1} . There was no distinct change in melting temperature in case of m-PP, but a certain increase in crystallization temperature was notified and the increase was in the range of $10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The rheological properties, filler dispersion and foaming behaviors of the m-PP/nano-filler composites were investigated by dynamic rheometer, X-ray diffractometer (XRD) and scanning/transmission electron microscope (SEM/TEM). m-PP/nano-filler composites showed a high complex viscosity at a low frequency, an increase in melt elasticity, and a high shear thinning effect. Compared to pure PP, m-PP and m-PP/nano-filler composites were sufficient to enhance the foaming behavior.

Keywords: modified polypropylene, nano-filler composite, rheological properties, foaming behaviors.

서 론

폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 고분자 소재 가운데 가장 가벼운 범용 플라스틱으로 비중이 작으면서도 여러 가지 입체규칙적 구조를 제어할 수 있어 물성의 제어가 가능하다.¹ 산업용 소재로서의 시장 규모를 확대해 나가고 있으며, 특히 고기술화 산업인 자동차 및 전자 산업으로의 확대가 진행되고 있다. 이들 산업에 적용을 위해서 PP 발포에 대한 기술이

요구되고 있다.

일반적으로 무정형 수지는 용점이 존재하지 않기 때문에 온도에 대한 점도 변화가 작아 발포 공정의 가공 영역이 넓지만 PP와 같은 결정성 수지는 용점 근방에서 급격한 점도 변화가 나타나 가공 영역이 좁아지게 된다. 발포셀의 균일성을 위한 셀 성장에 따른 압력 차이를 극복하기 위해서 melt strength, melt elasticity 특성에서 strain hardening, elongational viscosity가 좋아야 하지만 PP는 이러한 특성이 열세하기 때문에 사용에 한계가 있다.

이러한 용융 특성을 개선하기 위한 방법으로는 분자량 또는 분자량 분포도를 변경하거나,^{2,3} 실리케이트 또는 탄소나노

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: younkim@kongju.ac.kr

튜브(carbon nanotube, CNT) 등을 첨가하여 복합체를 형성하거나,^{4,8} 장쇄분지(long chain branch, LCB) 도입, 전자빔(electron beam) 조사 등의 방법들이 연구되어 왔다.⁹⁻¹³ 전자빔은 PP 사슬의 분해와 가교(crosslinking) 등을 유발시키고, 상대적으로 고비용의 후처리 공정으로 경제적인 측면에서 효율적이지 못하다. 분지제(branching agent)를 이용한 장쇄분지 도입에 대한 연구 중 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB)을 이용한 연구가 많이 진행되어있으며, E. Borsig 등은¹⁰ bifunctional 단량체로 furfuryl sulphide(FS)를 이용하여 고상에서 분지화 PP를 제조하였고, 분지화 정도를 유변학적 특성을 이용하여 평가하였다. FS의 상업적 적용을 위해서는 개질 폴리프로필렌 제조에 많이 사용되고 있는 이축압출기에서의 개질효과에 대한 연구가 필요하다.

나노복합체는 한 구성 성분이 나노 크기로 분산된 물질을 말하는데, 이러한 분산특성으로 인해 소량의 첨가로도 동등 이상의 열적 물성을 나타내는 것으로 확인되었고, 또한 우수한 기계적 물성, 가벼운 무게, 그리고 가격경쟁력 등의 장점을 가지고 있다.^{14,15} PP/나노필러 복합체의 특성 변화 중 특히 관심이 되는 부분이 유변학적 특성의 변화이다. 고분자에 무기물이 첨가되면 용융장력과 연관되는 용융탄성률과 낮은 shear rate 영역에서 용융점도의 증가를 보여준다. 이들 특성 변화는 용융장력과 연관시켜 설명될 수 있기 때문에 매우 중요한 결과라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 분지제로 furfuryl sulphide를 이용하여 이축압출기에서 처리한 시료의 개질 효과를 분석하고, 나노필러로 층상 실리케이트와 MWCNT를 이용하여 m-PP/나노필러 복합체를 제조하고 나노필러의 분산성, 유변학적 특성, 그리고 발포거동에 대하여 연구하였다.

실 험

재료 및 분지형 PP 제조. 개시제로는 *tert*-butyl perbenzoate (TBPB, 98%, Aldrich), 분지제로는 furfuryl sulphide(FS, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 사용된 isotatic PP는 SK사의 산화방지제가 첨가되지 않은 homo PP(MI 2.9 g/10 min)를 사용하였다. 층상 실리케이트는 미국 Southern Clay사의 dimethyl dehydrogenated ammonium montmorillonite(Closite 20 A), MWCNT는 (주)CNT사의 Ctube100을 사용하였으며 평균 직경은 20 nm, 길이는 1-25 μ m, 비표면적은 150-250 m²/g이며, 5 wt% 미만의 metal oxide가 첨가되어 있다. MWCNT에 metal oxide를 제거하기 위해 염산에 24시간 동안 정제시킨 후 필터하여 80 °C 진공오븐에서 6시간 동안 진공 건조 후 사용하였다. 발포제는 Akzo Nobel의 Expansel(SE-850)을 사용하였다. Table 1에 사용한 재료들의 화학구조를 나타내었다.

m-PP 제조를 위해 TBPB(0.0068 g)와 FS(0.3 wt%)와 PP (10 g) 혼합한 후 이축압출기를 이용하여 strand 형태의 시료

Table 1. Abbreviation and Chemical Structures

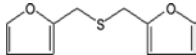
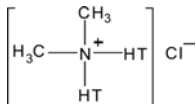
Chemical name	Abbreviation	Chemical structure
Initiator	<i>tert</i> -Butyl perbenzoate	TBPB $C_6H_5COOOC(CH_3)_3$
Branching agents	Furfuryl sulphide	FS 
Nano filler	Silicate	S 
	MWCNT	C -

Table 2. Compositions of m-PP/Nano-filler Composites

Sample	FS (wt%)	Filler type (5 wt%)	MI ^a	<i>n</i> ^b
HP	-	-	2.9	0.83
HP-F	0.3	-	3.7	0.71
HP-F-S	0.3	Silicate	-	0.74
HP-F-C	0.3	MWCNT	-	0.23

^aMelt index (g/10 min): 2.16 kg, 230 °C.

^bPower law index: complex viscosity = $m(\text{frequency})^{n-1}$.

로 제조한다. 제조된 m-PP를 절단가위를 이용하여 잘게 자른 후 나노필러와 혼합하여 이축압출기에서 m-PP/나노필러 복합체를 제조한다.

이축압출기의 온도는 호퍼(hopper) 130 °C, 나머지 구간은 190 °C로 설정하였고, 스크류는 300 rpm으로 하여 30초당 1/2 계량 스푼으로 시료를 주입하였다. 다음으로 m-PP/나노필러 복합체와 발포제(1.5 wt%)를 혼합하여 이축압출기를 통해 발포체를 제조하였으며, 이축압출기의 온도는 다이(die)는 170 °C로 하였고, 나머지 구간은 복합체의 온도와 동일하게 설정하였다. 스크류 속도는 100 rpm을 이용하였다. Table 2에 분지제 및 나노필러 종류에 대한 시료를 구분하여 표시하였다.

측정. m-PP의 화학구조는 FTIR(Perkin Elmer, Spectrum 1000)을 사용하였다. 분지화에 참여하지 않은 분지제를 제거하기 위해 180 °C에서 PP(2 g)을 자일렌 200 mL에 1시간 동안 녹이고, PP가 자일렌에 완전히 녹으면 용액을 90 °C까지 온도를 낮춘 다음, chloroform 200 mL를 넣고 1시간 정도 교반시킨다. 1시간 후에 상분리가 일어나게 되면 여과한 PP를 원통형 여과지에 넣고 Soxhlet 추출기를 이용하여 등근 플라스크에 chloroform 200 mL를 넣고 상부에 추출 관과 환류냉각기를 설치한 뒤 6시간 동안 처리하여 얻은 m-PP를 필름 형태로 만들어 FTIR을 측정하였다. Resolution 2 cm⁻¹에서 24 회 스캔하여 4000~400 cm⁻¹ 영역에서 스펙트럼을 얻었다.

개질 PP와 복합체의 용융특성은 시차주사열량분석기

(differential scanning calorimetry, DSC)를 사용하여 분석하였다. DSC는 TA instrument DSC Q20을 이용하여 측정온도 범위 40-200 °C에서 heat/cool/heat mode를 사용하였으며, 승온 및 냉각 속도는 10 °C/min으로 설정하여 N₂ 분위기하에서 분석하였다.

동적유변학적 특성 측정을 위해 동적유변측정기를 사용하였다. 동적유변측정기는 Anton Parr사의 MCR 301을 사용하여 strain 20%, frequency 0.01-100 Hz의 조건으로 200 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 gap size 1.0 mm에서 실험을 수행하였으며, 시편은 190 °C의 가열프레스를 이용하여 제작하였다. 유변학적 특성에 대한 경향성 확인을 위해 각 시료당 두 번씩 실시하였다.

나노필러의 분산성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)와 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하였다. X-선 회절분석기는 Rigaku사의 D/MAX-2500(CuK α radiation with $\lambda=0.15406$ nm) 장비를 이용하였으며 2 θ 의 범위는 2~40°이며 스캔 속도는 2°/min으로 하였다. 시편은 190 °C의 가열프레스를 이용하여 두께 1 mm, 직경 25 mm의 원형 시편을 제작하였다. 주사전자현미경은 TESCAN사의 MIRA3 장비를 이용하였다.

결과 및 토론

m-PP의 화학구조 및 기초특성 분석. m-PP의 화학구조는 FTIR을 이용하여 분석하였으며, Figure 1에 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. PP와 m-PP의 FTIR 스펙트럼에서 큰 차이를 나타내지 않으며, 3100 cm⁻¹ 부근에서 약하게 피크를 나타내고 있는데, 이는 분지제의 벤젠고리 등에 있는 이중결합의 C-H 신축진동에 의한 것으로 해석할 수 있고, 이 결과로부터 분지제가 화학반응에 참여한 것으로 해석할 수 있다. 1160 cm⁻¹의 피크는 분지화 반응에 영향을 받지 않는 C-CH₃ 신축진동을 나타낸 것이다.

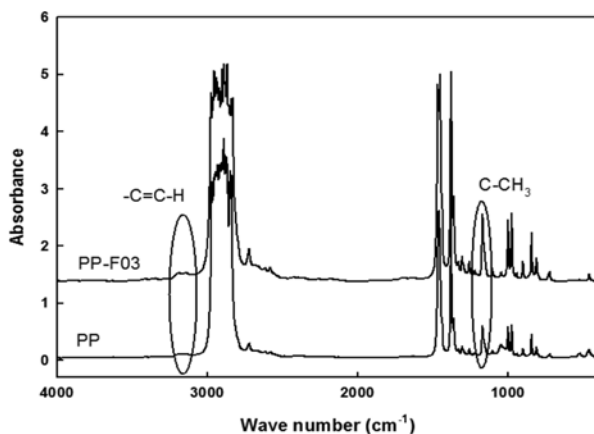


Figure 1. FTIR spectra of m-PPs.

다음으로 분지제와 나노필러 첨가에 따른 열적 특성을 살펴보기 위해서 DSC를 측정해 Figure 2에 나타내었다. 분지제와 나노필러의 첨가에 의한 용융온도와 엔탈피에 있어서는 큰 변화가 관찰되지 않은 반면, 결정온도는 약 10-20 °C가량 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 m-PP의 장쇄분지 부분과 나노필러의 첨가에 의한 불균일 핵생성이 활발해져 나타나는

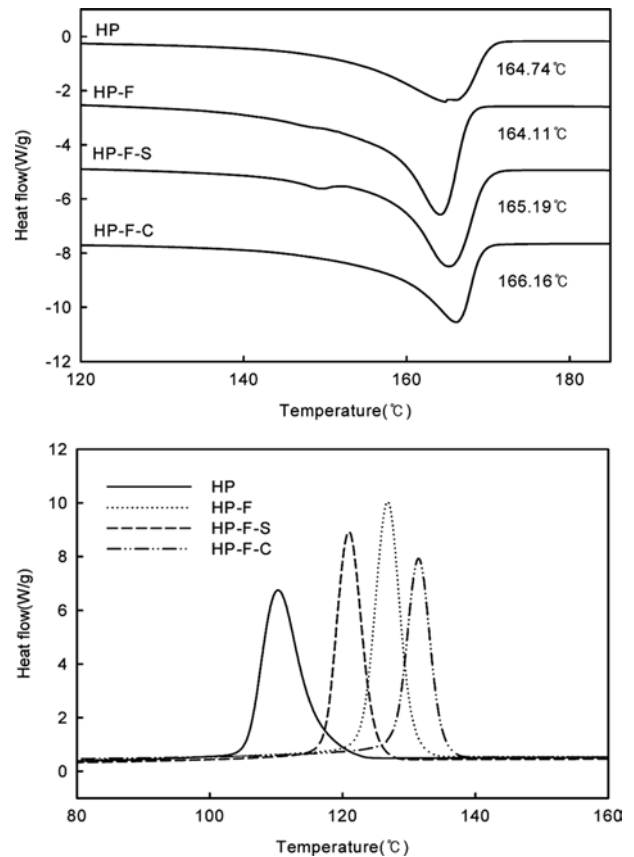


Figure 2. DSC thermograms of m-PP/nano-filler composites.

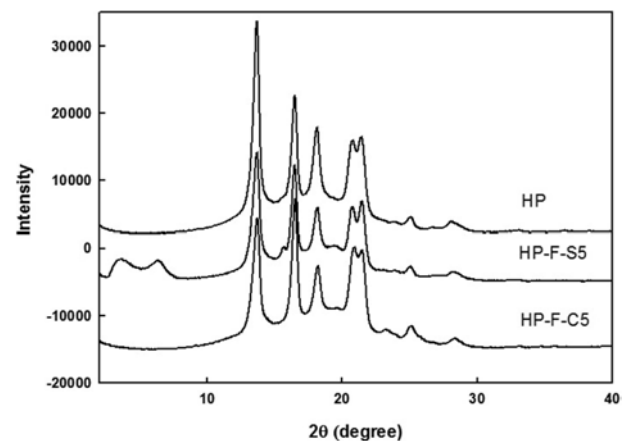


Figure 3. XRD patterns of m-PP/nano-filler composites.

현상으로 해석할 수 있다.

FS에 의해 개질된 m-PP와 m-PP/나노필러 복합체의 결정 구조에 대한 변화를 살펴보기 위해 XRD 분석을 실시하여 Figure 3에 나타내었다.

$2\theta = 14(110)$, $17(040)$, $18.5(130)$, $21.7(131)$ 에서 각각 PP 격자면(lattice plane)을 나타낸다. m-PP 그리고 복합체 모두 XRD pattern에 큰 변화를 보여주지 않는데, 이로부터 FS에 의한 개질, 실리케이트와 MWCNT의 첨가는 PP 매트릭스의 결정구조에 별다른 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다.

m-PP/나노필러 복합체의 유변학적 특성. 일반적으로 선행 고분자 용융체의 점도거동은 전단속도(shear rate)가 낮은 영역과 중간영역 그리고 전단속도가 매우 큰 영역 등으로 나뉘 진다. 이중 전단속도가 낮은 영역의 경우는 낮은 뉴턴 영역(lower Newtonian region)이라 하며 분자량과 분자구조에 크게 의존하는 영역이다. 분자구조가 선형에서 분지형 구조로 바뀌게 되면 낮은 뉴턴 영역에서의 점도거동이 뉴턴에서 비뉴턴 현상으로 변화되는데, 이는 LCB가 낮은 영역에서 전단장의 영향을 받아 흐름 방향으로 정렬하면서 전단담화 현상을 보이기 때문이다.¹⁶ 전단속도가 낮아질수록 고분자 용융체의 점도는 높아지게 되고 이는 고분자의 기계적 물성이나 용융장력 등에 영향을 주게 되며, 용융장력의 측정이 쉽지 않아 많은 연구자들이 낮은 전단속도 영역에서의 점도거동을 이용하여 상대적으로 용융장력을 예측하고 있다. 전단담화 효과는 멱수 법칙 인덱스(power law index(n))를 통하여 수치적으로 예측할 수 있다.

또한 연구자들이 고분자의 미세구조 변화에 저장탄성률(storage modulus, G')-손실탄성률(loss modulus, G'') 곡선을 이용하고 있다. 일반적으로 균질 등방성(isotropic homogeneous) 고분자 용융체에서 말단 영역(terminal zone) 기울기가 2를 나타내는 반면, 중간상(mesophase)과 블록공중합체같은 이중(heterogeneous) 고분자 용융체의 경우 2보다 작은 값을 나타내는 것으로 설명하고 있다. Yamaguchi¹⁷ 등에 의한 분지화된 폴리프로필렌에서 기울기의 감소를 확인하였고, 이를 완화거동의 변화로 설명하고 있다. 따라서 제조된 m-PP의 복합점도 거동과 $G'-G''$ plot의 기울기로부터 용융장력 개선과 분지화 정도를 확인하고자 하였다. Figure 4에 m-PP/나노필러 복합체의 복합점도(complex viscosity)와 $G'-G''$ plot을 나타내었다.

우선 복합점도 거동을 살펴보면, 개질전의 PP와 비교할 때 낮은 주파수 영역에서의 복합점도가 증가하는 것을 알 수 있고, 주파수에 따른 복합점도의 민감도를 나타내는 전단담화 현상 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. m-PP/실리케이트 복합체의 복합점도 결과는 m-PP의 복합점도 결과와 유사한 경향을 보여주는 반면 m-PP/MWCNT 복합체의 용융점도 거동은 매우 높은 복합점도와 전단담화 현상을 보여주고 있다. 전단담화 효과를 나타내는 멱수 법칙 인덱스를 구하여 Table 2에

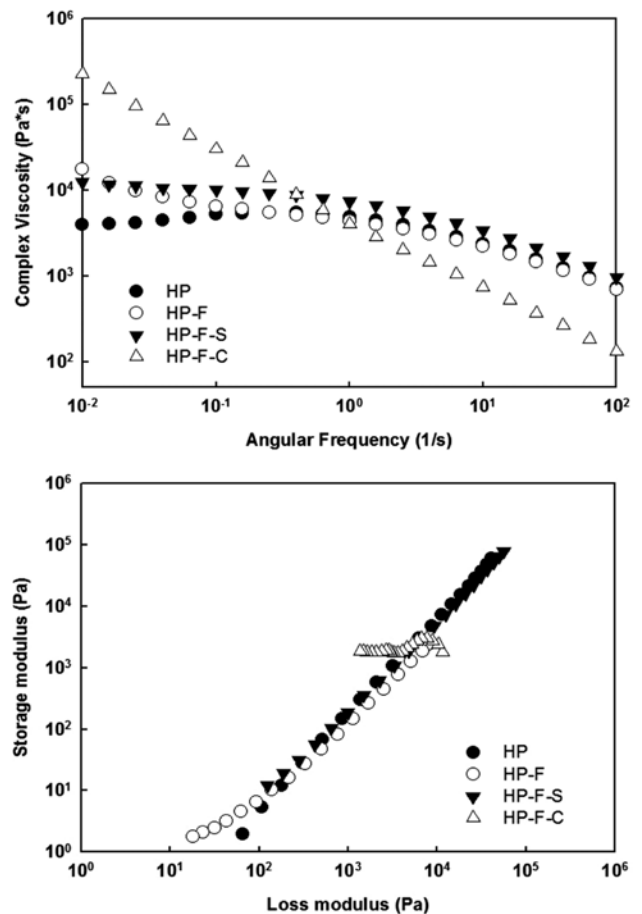


Figure 4. Complex viscosity and $G'-G''$ plot of m-PP/nano-filler composites.

나타내었다.

이들 복합체의 탄성과 점성특성에 대한 나노필러의 영향을 보다 자세하게 고찰하기 위해 $G'-G''$ plot을 이용하였다. Figure 4의 $G'-G''$ plot에 대한 결과를 살펴보면, m-PP와 m-PP/실리케이트 복합체의 경우 유사한 형태의 그래프를 나타내고 있고, 기울기는 순수 PP 대비 감소하는 것을 알 수 있다. 반면, m-PP/MWCNT 복합체의 $G'-G''$ 거동은 매우 낮은 기울기 값을 보여주고 있는데, 이는 용융상태에서의 불균일성에 의한 것으로 해석할 수 있으며, 복합체에서 MWCNT의 분산이나 체면접착 특성이 양호하여 용융상태에서 MWCNT에 의한 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 미쳐 탄성특성이 증가하여 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

나노필러 분산성 및 발포거동. XRD, TEM, 그리고 SEM을 이용하여 실리케이트와 MWCNT의 분산성을 고찰하였다. 먼저, 고분자/실리케이트 복합체에서 실리케이트의 분산 정도를 평가하기 위해 XRD 결과에서 실리케이트의 d_{001} -spacing의 피크 위치나 강도를 주로 활용한다. Figure 5에 실리케이트와 복합체의 XRD pattern을 나타내었다.

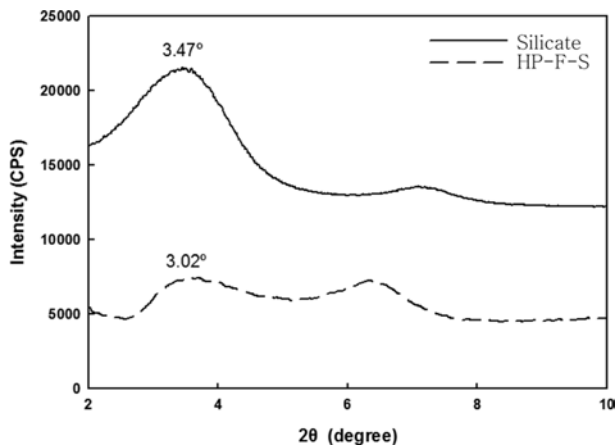


Figure 5. XRD patterns of m-PP/silicate composites.

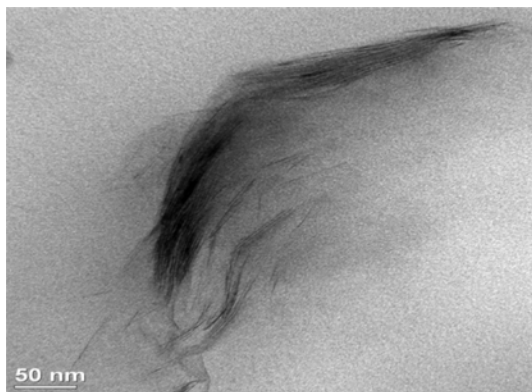


Figure 6. TEM image of m-PP/silicate composite.

d_{001} -spacing은 001 plane 격자간격을 나타내는 것으로 $2d_{001}\sin\theta = \lambda$ 의 Bragg 법칙을 이용하여¹⁸ 계산한 값이며 실리케이트는 2.55 nm, PP-F-S는 2.93 nm의 층간거리를 가진다. m-PP가 실리케이트 층간 내에 삽입됨으로 인해서 실리케이트 층간거리가 넓어진 것을 알 수 있다.

Figure 6은 m-PP/실리케이트 복합체의 TEM 사진을 나타낸 것으로 XRD 결과와 마찬가지로 층간 거리가 넓어진 부분이 존재하나 뭉쳐진 부분이 존재하여 박리형 복합체가 아닌 일부 삽입형 복합체 구조로 분산성이 양호하지는 않은 것으로 판단된다.

다음은 MWCNT의 분산정도를 관찰하기 위해 실험한 SEM 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7의 SEM image에서 흰색을 띠는 부분이 MWCNT로 이는 EDS 분석을 통해 확인하였다. 일부 MWCNT가 뭉쳐져 있는 부분을 보이고 있지만 전체적으로 MWCNT가 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 무기필러의 분산성은 유변학적 특성과 연관성을 가지고 있고, m-PP/실리케이트 복합체의 복합점도 거동이 m-PP 대비 낮은 주파수

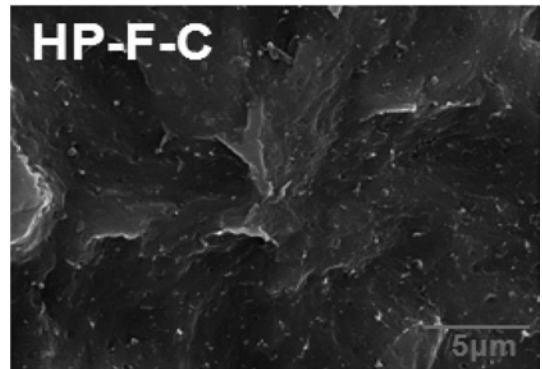


Figure 7. SEM image of m-PP/MWCNT composite.

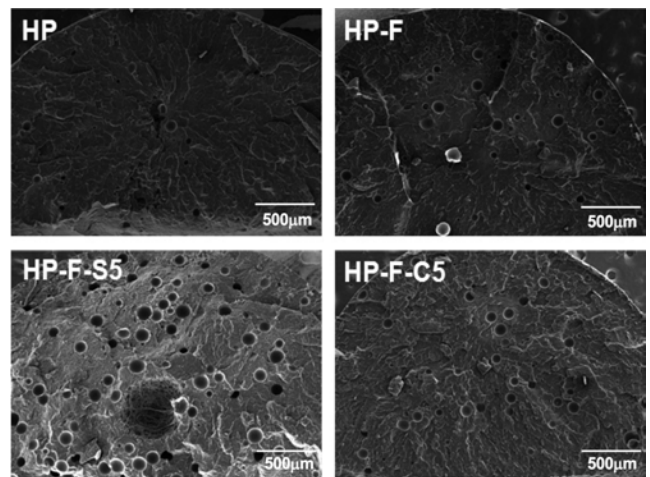


Figure 8. SEM images of m-PP/nano-filler composites with foaming agent.

영역에서 증가하는 경향을 보이거나 MWCNT 대비 증가폭이 적은 원인으로 해석될 수 있다.

m-PP와 m-PP/나노필러 복합체의 발포 거동을 비교하기 위하여 주사전자현미경 분석을 실시하였다. Figure 8에 m-PP와 m-PP/나노필러 복합체의 발포체에 대한 주사전자현미경 실험 결과를 나타내었다.

FS에 의해 개질된 m-PP와 m-PP/나노필러 복합체 모두에서 순수 PP 대비 발포거동이 개선되는 것을 확인할 수 있다. 순수 PP의 경우 발포가 거의 진행되지 않는 반면 나노필러가 첨가된 복합체의 경우 발포셀의 개수가 상당히 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 다음으로 발포셀의 크기를 살펴보면 m-PP/실리케이트 복합체의 경우 30-150 μm 정도로 불균일하게 나타나는 반면 m-PP/MWCNT 복합체는 70 μm 이하의 상대적으로 균일하고 작은 발포셀을 나타내는 것을 알 수 있다. m-PP/MWCNT 복합체의 경우 multi-wall 구조로 발포셀의 개수는 적게 나타나나 분산성이 양호하여 발포셀의 균일도는 우수한 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 분지제 FS가 이소택틱 PP에 대해 이축압출기에서 충분한 개질효과를 나타냄을 확인하였다. m-PP/나노필러 복합체의 열적 특성을 분석한 결과 용융온도와 용융엔탈피에는 큰 영향을 주지 않았지만, 결정화온도에는 영향을 주는 것을 확인하였다. 동적유변 특성에 대한 고찰 결과, m-PP 및 m-PP/나노필러 복합체는 낮은 주파수 영역에서의 높은 복합점도를 나타냈고, 전단담화 현상이 증가하였으며, G' - G'' plot으로부터 탄성특성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PP의 개질 및 나노필러와의 복합체 형성을 통해 용융장력을 개선할 수 있는 것을 의미한다. XRD와 SEM, TEM 이미지 분석을 통해 나노필러의 분산성을 확인하였다. FS에 의해 개질된 m-PP와 m-PP/나노필러 복합체 모두에서 순수 PP 대비 발포거동이 개선되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 용융장력 증가에 기인한 것으로 해석할 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0022015).

참고문헌

1. S. J. Kim, C. S. Yoo, and C. S. Ha, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 23 (2009).
2. H. W. Chung, J. S. Lee, W. N. Kim, and J. C. Hyun, *Korean J. Rheology*, **8**, 119 (1996).
3. S. Li, M. Xiao, D. Wei, H. Xiao, F. Hu, and A. Zheng, *Polymer*, **50**, 6121 (2009).
4. J. Li, C. Zhou, and W. Gang, *Polym. Test.*, **22**, 217 (2003).
5. O. M. Istrate and B. Chen, *Soft Matter*, **7**, 1840 (2011).
6. Y. J. Yim, M. K. Seo, H. Y. Kim, and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 494 (2012).
7. S. U. Lee, I. H. Oh, J. H. Lee, K. Y. Choi, and S. G. Lee, *Polymer(Korea)*, **29**, 271 (2005).
8. J. H. Ko, J. C. Kim, and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 333 (2009).
9. K. H. Yoon, D. Y. Shin, and Y. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 245 (2012).
10. E. Borsig, M. van Duin, A. D. Gotsis, and F. Picchioni, *Eur. Polym. J.*, **44**, 200 (2008).
11. C. J. Tsenoglou and A. D. Gotsis, *Macromolecules*, **34**, 4685, (2001).
12. B. Y. Lee, P. Dahal, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 388 (2012).
13. D. Hong, K. J. Yoon, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 61 (2002).
14. F. Yu, H. Zhang, R. Liao, H. Zheng, W. Yu, and C. Zhou, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2110 (2009).
15. S. P. Lonkar and R. P. Singh, *Thermochim. Acta*, **49**, 63 (2009).
16. S. J. Choi, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 356 (2011).
17. M. Yamaguchi and M. H. Wagner, *Polymer*, **47**, 3629 (2006).
18. H. J. Kim, J. J. Lee, J. C. Kim, and Y. C. Kim, *J. Indus. Eng. Chem.*, **16**, 406 (2010).